

83-841316/50 HITACHI CHEMICAL KK 28.04.82-JP-071897 (04.11.83) C09d-03/82	A82 G02 M14 (A26) HITB 28.04.82 *J5 8189-263-A	A(6-AE1, 12-B1C, 12-W7F) G(2-A5, 5-F) NO M CODES 3 3 4
Storage stable coating soln. forming silica film - comprises hydroxy:silane and/or its oligomer obtd. by reacting tetraalkoxy-silane and water in organic solvent in presence of a phosphate		(V) is e.g. (RO) ₃ PO, (RO) ₃ P(OH) ₂ , (RO) ₂ PO(OH), (RO)PO(OH) ₂ , (RO) ₃ P, (RO) ₂ P(OH), or (RO)PO (where R is 1-6C alkyl or aryl).
C83-121444	New coating solution (I) for the formation of an SiO ₂ film contains a hydroxysilane (II) and/or its oligomer. (II) is obtained by reacting a tetraalkoxysilane (III) and water in an organic solvent (IV) in the presence of a phosphate (V). (III) may be phosphate with an intramolecular hydroxyl group.	(IV) pref. consists essentially of an alcohol (e.g. methanol, ethanol, propyl alcohol, isopropyl alcohol or butyl alcohol), a cellosolve (e.g. methyl cellosolve, ethyl cellosolve or butyl cellosolve), or a carbitol (e.g. methyl carbitol, ethyl carbitol or butyl carbitol). (1ppW27TSDwgNo0/0).
<u>USE/ADVANTAGES</u> (I) has good storage stability, and can be utilized in roll coating or flexographic printing when using a high boiling point solvent.		
<u>DETAILS</u> (III) is e.g. tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, tetraisopropoxysilane, tetrabutoxysilane, tetrapropoxysilane, tetrakis(2-ethylbutoxy) silane, tetrakis(2-methoxyethoxy) silane, tetraphenoxysilane or their mixts.		

J5.8189263-A

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-189263

⑪ Int. Cl.³
C 09 D 3/82

識別記号

庁内整理番号
6516-4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ SiO₂膜形成用塗布液

⑮ 発明者 佐藤任廷

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社山崎工場内

⑯ 特 願 昭57-71897

⑰ 出 願 昭57(1982)4月28日

⑮ 発明者 牧野大輔

⑱ 発明者 山崎充夫

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社山崎工場内

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社山崎工場内

⑱ 発明者 内村俊一郎

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社山崎工場内

⑰ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番
1号

⑲ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

SiO₂膜形成用塗布液

2. 特許請求の範囲

1. 有機溶媒中で、テトラアルコキシシランと水とをリン酸エステルが存在下で反応させて得られるヒドロキシシラン及び／又はそのオリゴマーを含有してなる SiO₂膜形成用塗布液。

2. リン酸エステルが分子中にヒドロキシル基を有するリン酸エステルである特許請求の範囲第1項記載の SiO₂膜形成用塗布液。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス、セラミックス、プラスチック、金属等の基体上に、SiO₂膜を形成するための塗布液に関する。

SiO₂膜は、液晶表示素子のガラスからのアルカリイオン析出防止膜、配向制御膜、ICのパッシベーション膜、B、Pをドーブして拡散膜、ガラスピン等の表面強化保護膜などとして

広く使用されている。

この SiO₂膜の形成方法としては、気相成長法、塗布法が一般に知られているが、前者は特殊な装置を必要とし、また、大量生産には不向きである等の欠点を有する。後者の塗布法では、簡略な装置で大量生産が可能であり、(1)ハロゲン化シラン、カルボン酸およびアルコールの反応生成物を用いる方法（特公昭52-16488号公報、特公昭52-20825号公報）、(2)アルコキシシラン、低級カルボン酸およびアルコールとの生成物を用いる方法（特開昭55-34258号公報）等が開示されている。しかし、(1)の方法は、ハロゲン化水素やカルボン酸ハライドが副生され、塗布液中にこのハロゲンイオンが残留する場合があります。これらが塗布・熱処理して形成した SiO₂膜や、装置を腐食させるという欠点を有する。(2)の方法は、(1)の欠点を補えるが、アルコキシシランと等当量のカルボン酸を必要とし、このカルボン酸から、カルボン酸エステルが形成されて塗布液中に残留し、

使用溶媒系が限定され、保存安定性が悪いという欠点を有する。

本発明の目的は上記した欠点のない均一な SiO_2 膜の得られる SiO_2 膜形成用塗布液を提供することにある。

本発明は、有機溶媒中でテトラアルコキシシランと水とをリン酸エステルが存在下で反応させて得られるヒドロキシシラン及び／又はそのオリゴマーを含有してなる SiO_2 膜形成用塗布液に関する。

テトラアルコキシシランを水と混合攪拌又は加熱しても反応しないが、リン酸エステルを添加することにより発熱して反応が進み、ヒドロキシシラン及び／又はそのオリゴマーを製造することができる。またリン酸エステルは、ヒドロキシシラン及び／又はそのオリゴマーの安定化剤としても作用し、リン酸エステルを加えたものは 40°C に2ヶ月間放置してもゲル化しない。

本発明で用いるテトラアルコキシシランとし

-3-

エステルは添加効果と、形成される SiO_2 膜の特性からテトラアルコキシシランに対して0.01～10重量部の範囲が好ましい。

本発明で用いる有機溶媒としてはメタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトールなどのカルビトール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのポリアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトンなどのケトン類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びこれらの混合物などが使用でき、特に、アルコール類、セロソルブ類、カルビトール類を主成分とした溶媒系が好ましい。また、有機溶媒

-5-

では、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、テトラフェノキシシラン、これらの混合物、テトラアルコキシシランのオリゴマー(たとえば日本コロート社製コロート40)などが挙げられる。テトラアルコキシシランは、塗膜の実用性と生成物の安定性からテトラアルコキシシラン、水および有機溶媒に対して3～55重量部の範囲が好ましく10～40重量部の範囲が特に好ましい。

本発明で用いるリン酸エステルとしては、
 $(\text{RO})_2\text{PO}$ 、 $(\text{RO})_2\text{P}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{RO})_2\text{PO}(\text{OH})$ 、
 $(\text{RO})\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{RO})_2\text{P}$ 、 $(\text{RO})_2\text{P}(\text{OH})$ 、
 $(\text{RO})\text{PO}$ (ここで、Rは炭素数1～6のアルキル基又はアリール基を示す)等が挙げられ、特に、分子中にヒドロキシル基を含むものが好ましい。このリン酸エステルの添加量はリン酸

-4-

として沸点の高いセロソルブ類、カルビトール類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミドなどを溶媒として用いることにより、塗布液を塗布した場合の塗膜の乾燥速度を遅くすることができるため、塗膜のレベリングが良好となり、ロールコーター、フレキソ印刷、オフセット印刷等の塗布法が利用できる。

本発明で添加される水は蒸留水又はイオン交換水が好ましく、その使用量は、テトラアルコキシシラン1molに対して4molが好ましい。これよりも少ないとヒドロキシシランの縮合化反応が進み、不溶物を生成する傾向があり、これよりも多いと未反応の水が反応生成物中に残留し、塗布液の基体に対するぬれ性に影響し、ぬれ性が悪くなる傾向にある。

本発明におけるシラン及び／又はそのオリゴマーの製造法は、テトラアルコキシシランを有機溶媒中にリン酸エステルとともに分散させ、所定量の水を添加し攪拌し、室温又は加熱することが好ましい。反応温度は室温～ 100°C

-6-

特開昭58-189263(3)

とすることが好ましく、これよりも高くするとゲル化しやすい傾向にある。アルコキシシランと水との反応時間は0.5～5時間が好ましい。

本発明になる SiO_2 膜形成用塗布液は、有機溶媒中で上記の材料を反応させて得られる組成物をそのまま用いても良く、また、同一又は他の有機溶媒を加えて塗布液としてもよい。場合によっては上記の材料を反応させて得られる組成物中の有機溶媒の一部を除いてもよい。

本発明になる SiO_2 膜形成用塗布液の基体に対するぬれ性を改良するため、界面活性剤を添加することも可能である。界面活性剤としては、非イオン系界面活性剤が好ましい。また、 SiO_2 膜の性質を変化させるため、P、B、As、Ga、Sb、Ti、In、Al等の化合物を添加することも可能である。

本発明になる SiO_2 膜形成用塗布液を用いた SiO_2 膜の形成はこの塗布液を好ましくは室温で従来開示されている方法、たとえばスピナー法、浸漬引上げ法、刷毛塗り法、フレキシ印刷、

ロールコーター、オフセット印刷などにより基体上に塗布し、好ましくは200～800℃で熱処理することによって行なわれる。熱処理温度が低い場合は、 SiO_2 膜の硬度が劣り、熱処理温度を高くする程硬度の高い SiO_2 膜を得ることができる。基体としてはガラス、セラミックス、プラスチック、金属等の板、成形品等がある。

以下本発明を実施例により説明する。

実施例1

テトラエトキシシラン23gとエチルアルコール68.88gの混合物にリン酸ジエチル0.17gを加える。さらに、攪拌しながらイオン交換水7.95gを加えると約10℃発熱して反応し、約3時間反応後の加熱残量は150℃で9.0重量%、500℃で7.0重量%を示した。これをガラス基板に、引上げ速度20cm/minで浸漬塗布し500℃で焼成したところ、膜厚約2000Åの高硬度の被膜を得ることができた。また、この塗布液を40℃の恒温槽に、2ヶ月間放置してもゲル化は

-7-

-8-

見られなかった。

実施例2

テトライソプロポキシシラン29.2g、プロピルアルコール62.62gの混合物にリン酸ジブチル0.23gを加える。さらに攪拌しながらイオン交換水7.95gを加えると約8℃発熱して反応し、約5時間反応後の加熱残量は150℃/30分で9.5重量%、500℃/30分で7.2重量%を示した。これをガラス基板に4000rpmでスピナー塗布し、500℃で焼成したところ膜厚約2000Åの高硬度の被膜を得ることができた。また、この塗布液を40℃の恒温槽に入れ、2ヶ月放置してもゲル化は見られなかった。

実施例3

テトラエトキシシラン23g、N-メチル-2-ピロリドン68.88gの混合物にリン酸ジエチル0.17gを加え、さらに攪拌しながら水7.95gを加えると約15℃発熱して反応し、3時間反応後の加熱残量は150℃/30分で9.7重量%、500℃/30分で7.2重量%を示した。これを

ガラス基板にロールコーターで塗布し、500℃で焼成したところ、膜厚約2200Åの高硬度な被膜を得ることができた。また、この塗布液を40℃の恒温槽に入れ、2ヶ月放置してもゲル化は見られなかった。

比較例1

テトラエトキシシラン23g、エチルアルコール63.09gの混合物に無水酢酸5.97gを加え、さらに攪拌しながら水を7.95g加えたところ、発熱は見られず、室温反応1時間後の150℃/30分の加熱残量は0.95重量%であつた。そこで、60℃に加熱して反応させたところ、反応5時間後の150℃/30分の加熱残量は9.0%になつた。しかし、この塗布液を40℃の恒温槽に放置したところ、1ヶ月以内でゲル化が見られた。

本発明になる SiO_2 膜形成用塗布液は、保存安定性にすぐれ、また高沸点溶媒を使用した場合にはロールコーターやフレキシ印刷を利用することができ、パターン形成を容易にすることができる。

代理人 弁理士 若林邦彦

-9-

-10-

手続補正書(自発)

昭和 57年 6月 11日



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 57年 特許願第 7/897 号

2. 発明の名称

SiO₂膜形成用塗布液

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
名 称 (445) 日立化成工業株式会社

4. 代理人

〒160
東京都新宿区西新宿三丁目1番1号
日立化成工業株式会社内
電話東京346-3111(大代表)
氏 名 (7155) 井 上 君 林 郎 彦



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- 1) 本願明細書第4頁下から5行目に「(RO)₂P(OH)」
とあるのを「(RO)₂P(OH)」と訂正します。

以 上

BEST AVAILABLE COPY